Lane Medical Library

Aus der Pharmakologischen Universitäts-Anstalt Jena.
(Direktor: Prof. Dr. R. Labes).

Reaktionen zwischen Acridin und Pikrinsäure bei verschiedenen Wasserstoffionen-Konzentrationen.

STANFORD UNIVERSITY
DEC
17
1938
LIBRARY

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Medizinischen Fakultät

der

Friedrich-Schiller-Universität zu Jena

vorgelegt von

Gertrud Westheimer
aus Jena

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juni 1937.

Buchdruckerei Michael Krahl, Erlangen-Bruck
1938

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität zu Jena.

Referent: Prof. Dr. Labes.

Inhalts-Uebersicht.

I. Vorbemerkung zur Methodik.

A. Pufferlösungen.

B. Ausgangslösungen

1. für die Versuche bei $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$
2. für die Versuche bei $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$

C. Berechnung der Dissociationsreste bei verschiedenen H-Ionenkonzentrationen.

II. Versuche.

A. bei $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$
B. bei $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$

III. Ergebnisse der Versuche.

Von Labes[1–6]) und Mitarbeitern sind in letzter Zeit verschiedene Arbeiten herausgebracht worden, die zum Gegenstand ihrer Untersuchungen die Löslichkeitsverhältnisse der Reaktionsprodukte zwischen Phenolen und Stickstoffbasen hatten. Die vorliegende Arbeit über das Verhalten des Acridins und der Pikrinsäure fügt sich in diesen Rahmen ein.

Bevor wir auf Einzelheiten unserer Untersuchungen eingehen, soll zunächst einiges über Pufferlösungen gesagt werden, da wir uns ihrer bedienen, um eine Reaktion bei einer bestimmten H-Ionenkonzentration ablaufen lassen zu können.

I. Vorbemerkungen zur Methodik.

A. Pufferlösungen.

Unter Pufferlösungen versteht man bekanntlich Lösungen von schwachen Säuren oder Basen mit ihren entsprechenden stark dissociierenden Salzen. Diese Lösungen sind dadurch ausgezeichnet, daß sie einer Aenderung ihrer $[H^+]$ einen außerordentlich starken Widerstand entgegensetzen.

---

1) Labes, R., Reaktionen zwischen Stickstoffverbindungen und Phenolen. I. Mitteilung. Arch. f. exp. Pathol. und Pharm. Bd. 174, S. 255.

2) Labes, R., und Breitenstein: II. Mitteilung. Arch. für exp. Path. u. Pharm. Bd. 175, S. 372.

3) Vogel, Acridinlöslichkeit bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen. Dissertation Jena.

4) Müller, Acridin und Phenol. Dissertation Jena.

5) Kirst, Acridin und Parachlorphenol. Dissertation Jena.

6) Panier, Acridin und Trichlorphenol. Dissertation Jena.

Zum Verständnis dieser Fragen gehen wir am besten von der allgemeinen Massenwirkungsformel aus. Diese lautet bekanntlich:

1. $$\frac{[S'] \cdot [H^+]}{[Sh]} = k.$$

In dieser Formel bezeichnet [S'] die Konzentration des dissociierten Anteils, [Sh] die Konzentration des undissociierten Anteils.

Handelt es sich um eine reine Säurelösung, ist also kein Salz zugegen, dann können wir $[H^+] = [S']$ setzen; denn bei der Dissociation werden gleiche Teile von Säure- und gleiche Teile von H^+-Ionen geliefert. Wir erhalten dann die Gleichung:

$$\frac{[S']^2}{[Sh]} = k;$$

2. $$S' = \sqrt{k} \cdot \sqrt{Sh}.$$

Betrachten wir nun den Fall der Essigsäure, deren Dissociationskonstante k gleich $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ ist[1]), deren Wurzel also rund $\frac{1}{200}$ beträgt. Setzen wir $Sh = 1$, so würde daraus folgen, daß die Konzentration S' der Essigsäureionen nur $\frac{1}{200}$ molar betragen würde.

Setzen wir solchen Säurelösungen nun noch ihr entsprechendes stark dissociierendes Salz zu, so wird die Dissociation der Säure noch weiter zurückgedrängt. Durch die Dissociation des Salzes wird den wenigen vorhandenen H-Ionen eine im Vergleich zur reinen Säurelösung sehr große Menge S'-Ionen angeboten, und die Möglichkeit, daß ein H-Ion mit einem S-Ion zusammentrifft und sich mit ihm zu einem Essigsäuremolekül zusammengelagert, nimmt erheblich zu. Da nun bei der Essigsäure allein der dissociierte Anteil an sich schon sehr gering ist, nämlich nur $^1/_{200}$, so kann man nach Zugabe des Salzes den dissociierten Anteil der Säure, der nun noch

1) Landolt-Börnstein, Physik.-chemisch. Tabellen, Berlin 1912, S. 1141.

kleiner wird als $^1/_{200}$, vernachlässigen und die Säure praktisch als in ihrer vollkommen undissociierten Sh-, das Salz als in vollkommen dissociierter S'-Form vorliegend betrachten. Wir können also die oben angeführte Gleichung (1.) durch

3. $$[H^+] = k \cdot \frac{\text{zugesetzte Säure}}{\text{zugesetztes Salz}}$$

ersetzen, ohne einen großen Fehler zu begehen. Mit anderen Worten: wenn wir gleiche Teile Säure und Salz in Lösung bringen, dann ist die H-Ionenkonzentration gleich der Dissociationskonstanten. Der dabei gemachte Fehler ist bei der Essigsäure und ähnlichen schwach dissociierenden Säuren sehr klein, nimmt aber mit zunehmender Dissociationskonstanten zu, darf also bei stärker dissociierenden Säuren, wie Pikrinsäure, nicht mehr unberücksichtigt bleiben.

Wir wollen einmal im Folgenden versuchen, die genauen Werte für die in Lösung zu bringenden Säure- und Salzmengen zu errechnen und für Essigsäure und Pikrinsäure miteinander zu vergleichen.

Die Menge der ursprünglich zugesetzten Säure soll pro Liter gleich a Mol, die des ursprünglich zugesetzten Salzes gleich b Mol sein. Die Säure dissociiert nun zu einem gewissen Teil in S-Ionen und H-Ionen, und zwar werden genau so viel S-Ionen wie H-Ionen geliefert. Bezeichnen wir den Konzentrations-Anteil der durch diese Spaltung neu entstandenen S-Ionen mit S'_n und die Konzentration der dabei entstandenen Wasserstoffionen mit $[H^+]$, so gilt zunächst

$$S'_n = [H^+].$$

Durch diese Neubildung von S'_n aus a sinkt der Rest der undissoziert bleibenden Essigsäure auf die Konzentration $a - S'_n$; bzw.: $a - [H^+]$.

Andererseits steigt die Konzentration der S-Ionen von ihrem Ursprungswert b auf $b + S'_n$, bzw.: $b + [H^+]$.

Es resultiert also

4. $$[H^+] = k \cdot \frac{a - [H^+]}{b + [H^+]}.$$

Setzen wir nun die Gesamtmenge der in Lösung gebrachten Säure und des Salzes gleich G, G also gleich $a + b$, so erhalten wir für a den Wert $G - b$. Führen wir diesen in die letzte Gleichung ein, so bekommen wir folgendes:

5. $$[H^+] = k \cdot \frac{G - b - [H^+]}{b + [H^+]}.$$

Aus dieser Gleichung können wir die Salzmenge b folgendermaßen berechnen:

$$[H^+] \cdot (b + [H^+]) = k \cdot (G - b - [H^+])$$
$$[H^+] \cdot b + [H^+]^2 = kG - kb - kH^+;$$
$$[H^+] \cdot b + kb = kG - kH^+ - [H^+]^2;$$

6. $$b = \frac{kG - kH^+ - [H^+]^2}{[H^+] + k}$$

Wenn wir die gleiche $[H^+]$ wie die Dissoziationskonstante haben wollen, so folgt, da $[H^+] = k$ (siehe Gleichung 3) ist:

7. $$b = \frac{G}{2} - [H^+]$$

Da $a + b = G$ ist, so ist

8. $$a = \frac{G}{2} + [H^+]$$

Dividieren wir die beiden letzten Gleichungen, so erhalten wir das Säure-Salzverhältnis a : b.

9. $$\frac{a}{b} = \frac{G + 2[H^+]}{G - 2[H^+]} = \frac{G + 2k}{G - 2k}$$

Betrachten wir diese Gleichung (9), so zeigt sich, daß so lange $[H^+]$, also die vom Puffer zu liefernde H-Ionenkonzentration, klein ist gegenüber der Gesamtmolarität G des Puffers, mit einer Veränderung von G das Verhältnis von a : b nur sehr wenig geändert zu werden braucht, praktisch konstant bleiben kann. Verdünne ich z. B. G auf ein Zehntel, so kann trotzdem das Verhältnis a : b unverändert bleiben. Unter diesen Umständen

ist also die Pufferbedingung, daß auch bei Verdünnungen die H-Ionenkonzentration beibehalten bleibt, erfüllt. Dieses ist z. B. der Fall beim Acetatpuffer.

Ist dagegen die vom Puffer zu liefernde H-Ionenkonzentration, bzw. k ziemlich groß, dann wird bei jeder Aenderung von G, also auch beim Verdünnen, sofort eine Aenderung des Verhältnisses von a zu b erforderlich sein, um die H-Ionenkonzentration konstant zu halten. Würde das Verhältnis von a : b gleich gehalten, so müßte sich bei jeder Verdünnung die H-Ionenkonzentration ändern. Um die H-Ionenkonzentration konstant zu halten, müssen wir bei Verdünnungen des Puffers die fehlenden H^+ in irgend einer anderen Form zuführen. Bei unserem Pikratpuffer, mit dessem großen $k = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$, liegen die zuletzt erörterten Verhältnisse vor. Es wird also bei jeder Aenderung von G eine merkliche Aenderung von a zu b notwendig sein, um die H-Ionenkonzentration konstant zu halten.

Wir sind bei der Herstellung unseres Pikratpuffers so vorgegangen, daß wir gleiche Mengen von Säure und Salz in eine verdünnte HCl-Lösung gegeben haben, deren H-Ionenkonzentration gleich der Dissoziationskonstanten der Pikrinsäure, also gleich $1{,}6 \cdot 10^{-1}$,war. Bei dieser H-Ionenkonzentration muß das Verhältnis der undissozierten Säure zum dissozierten Salz genau gleich 1 sein. — Da ja die H-Ionenkonzentration gleich k ist, sind in der Lösung genau so viel undissozierte wie dissozierte Anteile vorhanden. $^{D}Ph_{\rho} = {}^{D}Ph_{\alpha} = \frac{1}{2}$; (vgl. Kapitel über Dissoziationsrest).

Nach Obigem dürfen wir nun natürlich nicht mit Aq. dest. in unserer Versuchsreihe auffüllen, sondern müssen als Verdünnungsmittel eine HCl-Lösung mit $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$ zugeben. Ebenso müssen alle unsere Ausgangslösungen für diese Versuchsserie auf eine $[H^+]$ von $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ eingestellt sein.

1) Die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure ist nach Landolt-Börnstein, 1. c., S. 1163 gleich $1{,}6 \cdot 10^{-1}$

Ueber die Herstellung unserer Lösung wird in einem besonderen Kapitel alles Nähere erörtert werden. Wir wollen an dieser Stelle zunächst noch kurz auf die Wirksamkeit des Puffers eingehen. Wir haben eingangs gesagt, daß Pufferlösungen bis zu einem gewissen Grade ihre H-Ionenkonzentration aufrecht erhalten. Fügen wir beispielsweise $^1/_{10}$ Millimol HCl zu zwei Litern unseres Acetatpuffers $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$ zu[1]), so verdrängt die Salzsäure aus dem Acetat $^1/_{10}$ Millimol Essigsäure. Die Acetatmenge sinkt also von 1000 Millimol auf 999,9 Millimol, während die Essigsäure gleichzeitig von 1000 Millimol auf 1000,1 Millimol steigt. Das Verhältnis 1 : 1 wird ersichtlich kaum geändert und kann praktisch als 1 betrachtet werden.

In Tabelle 1, Versuchsreihe 8, haben wir als größte Acridinmenge 2 ccm $^1/_8$ m/50 Acridin-HCl hinzugefügt. Der Wert $^{D}N_{\rho} \cdot N$ gibt an, wieviel Millimol Acridin-HCl bei der vorliegenden Pufferung in freie HCl und Acridinbase zerfallen. Von den $5 \cdot 10^{-3}$ Millimol Acridin HCl wurden $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ Millimol freie Acridinbase und freie HCl gebildet. Diese HCl setzte sich mit $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ Acetat um. In einem ccm unseres Acetatpuffers haben wir nun $5 \cdot 10^{-1}$ Millimol Natriumacetat. Durch Umsetzung von $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ Millimol HCl mit $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ Millimol Natriumacetat sinkt die Natriumacetatmenge von $5 \cdot 10^{-1}$ auf $5 \cdot 10^{-1} - 3{,}9 \cdot 10^{-4} = 4{,}996 \cdot 10^{-1}$ Millimol, während die Essigsäure gleichzeitig auf $5{,}004 \cdot 10^{-1}$ steigt. Das ursprüngliche Verhältnis hat nur eine sehr geringe Aenderung erfahren. Da wir aber als Beispiel das Röhrchen gewählt haben, in dem die größte überhaupt auftretende HCl-Menge zu beobachten war, so ergibt sich, daß die Pufferung in allen anderen Röhrchen noch weniger gestört wurde.

Bei dem Pikrinpuffer können wir Aehnliches nachweisen. Als größte Acridin-HCl-Menge (s. Tabelle 2) verwandten wir in dieser Versuchsanordnung $4{,}8 \cdot 10^{-2}$ Mil-

1) Unser Azetatpuffer $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$ enthält in 2 Litern 1000 Millimol Natriumazetat u. 1000 Millimol Essigsäure.

limol, aus denen $^{D}N_{\rho} \cdot N = 4{,}8 \cdot 10^{-7}$ Millimol HCl und Acridinbase frei wurden. Diese HCl setzte sich mit $4{,}8 \cdot 10^{-7}$ Millimol pikrins. Natrium um, und die Pikratmenge sank von $4 \cdot 10^{-5}$ (s. Tabelle 2) auf $4 \cdot 10^{-5} - 4{,}8 \cdot 10^{-7} = 3{,}952 \cdot 10^{-5}$, während gleichzeitig die Pikrinsäure von $4 \cdot 10^{-5}$ auf $4{,}048 \cdot 10^{-5}$ Millimol anstieg. Auch hier ist die Aenderung nur sehr gering. Da wir auch hier das Röhrchen mit der größtmöglichen HCl-Menge gewählt haben, so kann in allen anderen Röhrchen unsere Pufferung nur verschwindend wenig gestört worden sein.

B. Ausgangslösungen.

1. Herstellung der Ausgangslösungen.

(Versuche bei $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$).

Bei den Versuchen bei $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$ mußte eine von der üblichen abweichenden Versuchsanordnung gewählt werden, da hier die übliche Puffermethode, wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, versagt. Um die H-Ionenkonzentration von $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ zu sichern, waren wir gezwungen, als Lösungs- und Auffüllungsmittel in dieser Versuchsserie überall statt Aq. dest 0,16 molare HCl-Lösung zu benützen, deren H-Ionenkonzentration dem gewünschten Wert entspricht. Diese HCl-Lösung wurde hergestellt durch Verdünnen von 160 ccm m/1 HCl ad 1000 cm Aq. dest.

1. Herstellung der Pikrinsäure.

Zur Herstellung von m/50 Pikrinsäure verwandten wir reines Acidum picronitricum cryst. pro analysi Schering-Kahlbaum.

2,29 gr = 10 Millimol Pikrinsäure[1]) wurde in etwas Wasser gebracht, deren Menge dann auf 500 ccm aufgefüllt wurde. Die Substanz lag größtenteils am Boden; die überstehende Flüssigkeit war intensiv gelb gefärbt. Um die Lösung der Kristalle zu beschleunigen wurde unter dauerndem Umschütteln schwach erwärmt, etwa bis

1) Das Mol.-Gewicht der Pikrins. beträgt nach Landolt-Börnstein, 2. c., S. 244: 229,05.

30°. Nach 5 Minuten waren sämtliche Kristalle gelöst. Die Lösung war klar, intensiv gelb gefärbt. Sie enthielt ganz wenige Staubflusen. Nach Filtration durch ein gehärtetes Filter war die Lösung vollkommen klar. Sie erhielt die Bezeichnung:

m/50 Pikrinsäure.

Sie war hergestellt aus:

2,29 gr = 10 Millimol Acid. picronitric. cryst.
pro anal. Schering-Kahlbaum
ad 500 ccm Aq. dest.

2. Herstellung des Pikrins.-Natriums.

Zur Herstellung des Pikrins.-Natriums gingen wir ebenfalls von dem Acid. picronitric. cryst. pro anal. Schering-Kahlbaum aus. Hiervon wurden 4,58 gr = 20 Millimol mit 100 ccm Aq. dest. zusammengebracht. Es erfolgte nur eine sehr geringe Lösung, wie nicht anders zu erwarten war. Die überstehende Flüssigkeit war intensiv gelb gefärbt. Nach Zugabe von 10 ccm 2/1 mol. NaOH Schering-Kahlbaum = 20 Millimol NaOH trat eine schnelle Lösung der Kristalle ein. Die vorher kanariengelbe Farbe ging in eine goldgelbe über. Die Lösung wurde auf 500 ccm mit Aq. dest. aufgefüllt und filtriert. Die Lösung erhielt die Bezeichnung:

m/25 Pikrins.-Natrium.

Die Zusammensetzung war nach dem Vorhergehenden:
4,58 gr Acid. picronitric cryst. pro anal. Schering-Kahlbaum = 20 Millimol,
10 ccm 2/1 mol. NaOH Schering-Kahlbaum = 20 Millimol ad 500 ccm Aq. dest.

3. Herstellung des Pikratgemisches.

Bei der Herstellung des Pikratgemisches ergaben sich verschiedene Schwierigkeiten. Zunächst wurde ein m/100 Pikratgemisch folgendermaßen hergestellt.

50 ccm m/25 Pikrins. Natrium = 2 Millimol wurden mit 100 ccm m/50 Pikrinsäure = 2 Millimol zusammengebracht. Dazu gaben wir 32 ccm m/1 HCl = 32 Millimol, um die Gesamtmenge auf eine H-Ionenkonzentration

von $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ zu bringeu. Die Lösung blieb klar. Nach etwa einer Viertelstunde zeigten sich am Boden zahlreiche feine, gelb gefärbte Schneekristalle, die sich auch nach Auffüllung mit Aq. dest. auf 200 ccm Gesamtvolumen nicht lösten. Das Gemisch wurde leicht erwärmt, eine Lösung der Kristalle trat jedoch nicht ein. Am anderen Morgen waren aber die Kristalle gelöst, die Lösung klar. Sie wurde filtriert und erhielt die Bezeichnung:

m/100 Pikratgemisch

$[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$

Sie bestand aus

50 ccm m/25 Pikrins. Natrium = 2 Millimol
100 ccm m/50 Pikrinsäure = 2 Millimol
32 ccm m/1 HCl = 32 Millimol
ad 200 ccm Aq. dest.

Von dieser m/100 Ausgangslösung wurden die entsprechenden Verdünnungen $^1/_8$, $^1/_{64}$, $^1/_{512}$ nach der in früheren Arbeiten mehrfach beschriebenen Art und Weise angesetzt, allerdings mit dem Unterschied, daß als Auffüllungsmittel nicht Aq. dest., sondern die eingangs beschriebene HCl-Lösung mit einer $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$ verwandt wurde.

Die genannten Verdünnungen des m 100 Pikratgemisches blieben dauernd gelöst und wurden für den ersten Hauptversuch benutzt. Die m/100 Ausgangslösung zeigte sich in den nächsten Tagen als übersättigt, da Kristalle ausfielen. Da für den gleichen Tag der erste Hauptversuch angesetzt war, benutzten wir anstatt der m/100 eine frisch bereitete m/150 Pikratgemisch-Lösung. Sie bestand aus

50 ccm m/25 Pikrins. Natrium = 2 Millimol
100 ccm m/50 Pikrinsäure = 2 Millimol
48 ccm m/1 HCl = 48 Millimol
ad 300 ccm Aq. dest.

Die Herstellung war die analoge wie die der m/100 Pikratgemischlösung. Kristalle fielen nicht aus.

Bei dem zweiten Hauptversuch hätten wir diese zuletzt hergestellte m/150 Pikratgemischlösung benutzen kön-

nen, verwandten aber aus rein rechnerischen Erwägungen heraus eine m/200 Pikratgemischlösung.

Es wurden 25 ccm m/25 Pikrins. Natrium = 1 Millimol und 50 ccm m/50 Pikrinsäure = 1 Millimol zusammengegeben. Die Lösung blieb klar, war gelb gefärbt. Nach Zugabe von 32 ccm HCl = 32 Millimol wurde auf 200 ccm Gesamtvolumen mit Aq. dest. aufgefüllt und filtriert. Die Lösung erhielt die Bezeichnung:

m/200 Pikratgemisch
$[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$

Von dieser Lösung wurden die üblichen Verdünnungen angesetzt, jedoch wiederum mit unserer erwähnten HCl-Lösung von $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$.

4. Herstellung der Acridin-HCl-Lösung.

In Versuchen mit einer anderen $[H^+]$ wurde die Acridin-HCl-Lösung dadurch hergestellt, daß zu einer bestimmten Millimol-Menge Acridin die gleiche Millimol-Menge HCl zugegeben wurde, um das Acridin in das salzsaure Salz zu verwandeln. Da wir in unserer Versuchsserie bei einer $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$ arbeiteten, mußte außerdem pro ccm noch $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ Millimol HCl zugegeben werden. Dadurch trat die Lösung der Acridin-Kristalle bedeutend schneller ein als früher. Die Lösung brauchte nur wenig erwärmt zu werden. Die Lösung erhielt die Bezeichnung:

m/40 Acridin-HCl
$[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$

Sie war hergestellt aus:
0,9 gr Acridin. pur. Schering-Kahlbaum = 5 Millimol
5 ccm m/1 HCl = 5 Millimol
32 ccm m/1 HCl = 32 Millimol
ad 200 ccm Aq. dest.

Größere Mengen Acridin-HCl hielten sich bei diesem Gehalt an $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ mol. freier HCl nicht in Lösung.

Von der m/40 Acridin-HCl-Lösung wurden die üblichen Verdünnungen $^1/_8$, $^1/_{64}$ und $^1/_{512}$ in der bekannten

Art und Weise hergestellt, jedoch wurde auch hier statt Aq. dest. 0,16 mol. HCl-Lösung als Auffüllungsmittel benutzt.

2. Herstellung der Ausgangslösungen für die Versuche bei $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$

Bezüglich der Herstellung der m/50 Acridin-HCl-Lösung verweise ich auf die Arbeit von Müller[4]), wo sich eine ausführliche Beschreibung derselben findet. Ebenso wurde der gleiche Acetatpuffer benutzt, wie er gleichfalls dort beschrieben wurde.

C. Berechnung der Dissociationsreste bei verschiedenen H-Ionenkonzentrationen.

Um die Löslichkeitsprodukte bestimmen zu können, sind wir gezwungen, zuvor den Dissociationsrest bei der entsprechenden $[H^+]$ zu bestimmen. Wir verstehen bekanntlich unter dem Dissociationsrest: das Verhältnis des undissociierten Anteils zur Gesamtmenge der in Lösung vorhandenen Säure bezw. Base, in eine Formel gebracht also:

7. $$D_{Ph_\rho} = \frac{[Sh]}{[S'] + [Sh]}$$

Aus der allgemeinen Massenwirkungsformel (1) erhalten wir für $Sh = \frac{[S'] \cdot [H^+]}{k}$. Setzen wir diesen Wert für Sh in die Formel ein, so erhalten wir:

$$D_{Ph_\rho} = \frac{\frac{[S'] \cdot [H^+]}{k}}{[S'] + \frac{[S'] \cdot [H^+]}{k}}$$

$$D_{Ph_\rho} = \frac{[S'] \cdot [H^+]}{k \cdot [S'] + [S'] \cdot [H^+]};$$

8. $$D_{Ph_\rho} = \frac{[H^+]}{k + [H^+]}.$$

Setzen wir die entsprechenden Werte in die letzte Gleichung ein, so erhalten wir als Dissociationsreste der Pikrinsäure:

I. bei $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$

$$D_{Ph_\rho} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-1}}{1{,}6 \cdot 10^{-1} + 1{,}6 \cdot 10^{-1}} = 0{,}5.$$

II. bei $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$

$$D_{Ph_\rho} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{1{,}6 \cdot 10^{-1} + 2 \cdot 10^{-5}} = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$$

Bei der Gleichung für die Acridinbase:

9. $\frac{[B^+] \cdot [OH']}{[Boh]} = k_N$ (k_N = Basendissozationskonstante)

müssen wir zunächst [OH'] durch einen auf $[H^+]$ bezogenen Wert ersetzen. Aus der Dissoziationsgleichung für Wasser läßt sich [OH'] folgendermaßen berechnen:

10. $\frac{[H^+] \cdot [OH']}{[H_2O]} = k$;

$[H^+] \cdot [OH'] = k \cdot [H_2O] = k_W$ (k_W ist die Dissoziationskonstante des Wassers).

Daraus folgt: $[OH'] = \frac{k_W}{[H^+]}$

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung 9 ein!

$$\frac{[B^+] \cdot \frac{k_W}{[H^+]}}{[Boh]} = k_N \text{ oder}$$

$$\frac{[B^+]}{[Boh]} = \frac{k_N}{\frac{k_W}{[H^+]}}$$

11.

$$\frac{[Boh]}{[B^+]} = \frac{k_W}{k_N \cdot [H^+]}$$

Setzen wir für $\frac{k_W}{k_N}$ nun k_r und arbeiten mit dieser „reziproken Basendissoziationskonstanten“ weiter, so erhalten wir folgende vereinfachte Formel:

12. $$\frac{[Boh]}{[B^+]} = \frac{k_r}{[H^+]}$$

Daraus läßt sich der Wert für $[B^+]$ leicht berechnen.

13. $[B^+] = \frac{[Boh] \cdot [H^+]}{k_r}$ Kombinieren wir diese letzte Gleichung mit der zur Errechnung des Dissoziationsrestes benötigten Formel:

$$D_{N_\rho} = \frac{[Boh]}{[Boh]+[B^+]}$$

so erhalten wir:

$$D_{N_\rho} = \frac{[Boh]}{[Boh] + \frac{[Boh] \cdot [H^+]}{k_r}}$$

$$= \frac{k_r \cdot [Boh]}{k_r \cdot [Boh] + [Boh] \cdot [H^+]}$$

14. $$= \frac{k_r}{k_r + [H^+]}.$$

Die reziproke Dissoziationskonstante wurde schon in einer früheren Arbeit (Vogel IV b) berechnet. Sie hat den Wert von $k_r = 1{,}7 \cdot 10^{6}$. Somit erhalten wir die Dissoziationsreste für die Acridinbase

I. bei $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$

$$D_{N_\rho} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-6}}{1{,}7 \cdot 10^{6} + 1{,}6 \cdot 10^{-1}} = 1{,}06 \cdot 10^{-5}$$

II. bei $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$

$$D_{N_\rho} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-6}}{1{,}7 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot 10^{-5}} = 7{,}8 \cdot 10^{-2}$$

II. Versuche.

A. Versuche bei $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$.

Bei unserer Versuchsserie bei einer H-Ionenkonzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ benutzten wir die gleiche Methode und gingen in gleicher Weise vor, wie schon in verschiedenen

Arbeiten beschrieben wurde. (1. c. 1—4). Als Beispiel greifen wir die Versuchsreihe 4 heraus. Wie die beigelegte Tabelle zeigt, wurde zunächst 1 ccm Acetatpuffer, $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$, in jedes Röhrchen pipettiert. Ferner erhielt jedes Röhrchen der Reihe als konstante Phenolvorlage 0,5 ccm m/25 pikrinsaures Natrium. Die zugegebenen Acridinmengen fielen von Röhrchen zu Röhrchen auf die Hälfte, wie die Tabelle zeigt. Vor der Pikrat- und Acridinvorlage war in jedes Röhrchen so viel Aq. dest. zugegeben worden, daß das Gesamtvolumen gleich 10 ccm war. Beim Einpipettieren des Acridins achteten wir darauf, ob an der Berührungsgrenze ein Niederschlag auftrat. Ließ sich ein solcher Niederschlag nachweisen, der nachher beim Durchschütteln in Lösung ging, so war eine Uebersättigung von vornherein ausgeschlossen. Danach wurde sofort umgeschüttelt. Es wurde protokolliert, ob der Niederschlag blieb oder in der zunächst klaren Flüssigkeit nachträglich auftrat. Ein gleich an der Berührungsgrenze sich bildender Niederschlag wurde im ersten Röhrchen beobachtet, er löste sich auch beim Umschütteln nicht auf. Im zweiten und dritten Röhrchen trat eine teils grobflockige Trübung erst nach Umschütteln auf. Röhrchen 4 blieb dagegen klar. In diesem Röhrchen trat erst nach einer Stunde ein Niederschlag auf.

Am nächsten Tag war die Kristallisation auch im 5. Röhrchen eingetreten. Um die Kristallisation zu beschleunigen und die Uebersättigung auszuschließen wurden nach 48 Stunden Röhrchen 5 bis 8 mit je einem hundertstel ccm nach Umschütteln aus Röhrchen 4 geimpft. Am folgenden Tage war auch im 6. Röhrchen noch ein feiner Staub nachzuweisen.

Dieses Röhrchen 6 bezeichnen wir als Grenze der Kristallisation. Es gibt uns an, daß bei 0,5 ccm m/25 pikrin-saurem Natrium noch gerade 1 ccm $^1/_{64}$ m/50 Acridin zur Kristallisation führt.

In gleicher Weise wurden die anderen Versuchsreihen dieser Serien angesetzt, nur mit dem Unterschied, daß wir größere, bzw. kleinere Pikratvorlagen benutzten.

Reihe 4. 21. 4. 37 **Acridin-Pikrinsäureversuche bei $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$**

Versuchsröhrchen	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Zeit
Acetatpuffer $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$; ccm:	1	1	1	1	1	1	1	1	17^{00}
$\frac{m}{25}$ Pikrinsaur.-Na.; ccm:	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	17^{05}
Aq. Dest.; ccm:	8	6,5	7,5	8	6,5	7,5	8	6,5	17^{16}
$\frac{m}{50}$ Acridin-HCl; ccm: $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$	0,5	—	—	—	—	—	—	—	17^{20}
$\frac{1}{8}$ $\frac{m}{50}$ Acridin-HCl; ccm: $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$	—	2	1	0,5	—	—	—	—	17^{25}
$\frac{1}{64}$ $\frac{m}{50}$ Acridin-HCl; ccm: $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	2	1	0,5	—	17^{35}
$\frac{1}{512}$ $\frac{m}{50}$ Acridin-HCl; ccm: $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	—	2	17^{40}
An der Berührungsgrenze*)	dichter, käsiger Niederschlag ($^1/_5$ d. Gesamtvol., oben im Glas!)	Schlieren	Schlieren	klar	klar	klar	klar	klar	

*) In dieser Zeile sind die Beobachtungen wiedergegeben, die beim Eintropfen der Acridin-Lösungen in die Röhrchen gemacht wurden.

Nach dem Umschütteln	dickflockiger Niederschl., dann sofort homogene, milchige Trübung	grobflockig. Niederschl., homogen verteilt.	feinflockiger Niederschl., homogen verteilt.	klar	klar	klar	klar	klar	
Zeit: 1. Ablesung 18^{47}	klare Flüssigkeit mit dicken zusammengeballt. Flock.	1 cm hoher Niederschl. in d. Kuppe, dicke u. feine Flocken in d. Flüssigkeit	$^1/_4$ cm hoher Niederschl., dicke u. feine Flocken in d. Flüssigk.	staubartiger Niederschl., homogen verteilt	o. V. [1])	o. V.	o. V.	o. V.	
2. Ablesung 22. 4. 37. 10^{55}	Niederschl. knpp. $^1/_2$ Ges.-Vol., Flüss. klar mit einzelnen dick. Flocken	wie 1, nur Niederschl. etwa $^1/_5$ Ges.-Volumen	o. V.	feinflockiger bis staubart. Niederschl., teils in der Flüssgk., tls. die Kuppe bedeckend	Flüssigk. trüb!	o. V.	o. V.	o. V.	
Impfung 23. 4. 37. 12^{20}	—	—	—	—	geimpft mit Kristallspuren aus Röhrchen 4				
4. Ablesung. 24. 4. 37. 10^{45}	Niederschl., jetzt $^1/_3$ Ges.-Vol., sonst o. V.	o. V.	Flüssigkeit klar, sonst o. V.	o. V.	sehr wenig feiner Staub in d. Kuppe	sehr geringer staubart. Niederschlag i. d. Kuppe	o. V.	o. V.	

1) o. V. = ohne Veränderung.

Ueber die Art des Niederschlages seien noch einige Bemerkungen gemacht. In den ersten Röhrchen dieser Versuchsserie, in denen die Ausfällung am massigsten war und sehr schnell auftrat, war dieser sehr locker watte- oder gallertig, sinterte aber in den nächsten Tagen meist zusammen und nahm dann manchmal ein viel kleineres Volumen ein als in den späteren Röhrchen, die auch später ausgefallen waren. Erst nach sehr viel längerer Zeit war der Niederschlag in allen Röhrchen gleichartig zusammengefallen, sodaß das Volumen des Niederschlags gewöhnlich entsprechend der kontinuierlich fallenden Acridinmenge kontinuierlich fallend abnahm. Die Form war flockig, bald mehr oder weniger feinkörnig oder nadelförmig.

Die überstehende Lösung war in den ersten Versuchsreihen dieser Serie, wo die Pikratvorlage weit größer war als die Acridinvorlage, ziemlich gelb gefärbt und zeigte kaum Fluorescenz. In den beiden letzten Versuchsreihen mit kleiner Pikratvorlage und relativ großen Acridinzugaben herrschte die bläulich grüne Fluorescenz des Acridins deutlich vor.

In Tabelle I sind die Endresultate sämtlicher Versuchsreihen zusammengestellt. Die Spalte 4 zeigt das Resultat des vorher im Protokoll 4 wiedergegebenen Ergebnisses der Versuchsreihe 4, und zwar ist in der ersten Horizontal-Reihe angegeben, daß in dieser Versuchsreihe eine Vorlage von 0,5 ccm m/25 pikrinsaurem Natrium vorliegt. Dieser Pikrinvorlage entsprachen $Ph = 2 . 10^{-2}$ Millimol und eine Gesamtkonzentration von G_{Ph} mol $= 2 . 10^{-3}$. In der 13. und 14. Horizontalen dieser Rubrik ist vermerkt, daß bei dieser Phenolvorlage und entsprechendem G_{Ph} im Grenzröhrchen der Reihe 4 nach Impfung gerade 1 ccm 1/64 m/50 Acridin mit $N = 3{,}12 . 10^{-4}$ Millimol, entsprechend $G_N = 3{,}12 . 10^{-5}$ mol, zur Fällung nötig war.

Die anderen Vertikalrubriken geben die Verhältnisse in den nach Impfung ermittelten Grenzröhrchen der anderen Reihen wieder. Von Versuchsreihe 1 zur Versuchsreihe 2, zur Versuchsreihe 3 usw. halbiert sich die Phenolvorlage und entsprechend die Gesamtkonzentration G_{Ph}. Wir sehen, daß die zur Fällung nötige Menge Acridin sich von Reihe zu Reihe verdoppelt. Daraus können wir schließen, daß jeweils ein Molekül Pikrinsäure mit einem Molekül Accridinbase reagiert. Infolgedessen sind in dem Konzentrationsprodukt

$$G_{Ph}^{n_{Ph}} \cdot G_{N}^{n_{N}}$$

Die Exponenten n_{Ph} und n_{N} einander gleich, gleich 1. Die vorletzte Zeile der Tabelle gibt uns die für jede Versuchsreihe berechneten Konzentrationsprodukte in dieser Versuchsserie. Sie sind mit Ausnahme des ersten und letzten Röhrchens überall gleich $6{,}36 \cdot 10^{-8}$. Daß die beiden Enden aus dem Rahmen fallen, mag an Fehlern bei der Ablesung liegen. Es war in manchen Fällen außerordentlich schwer, eine sichere Grenze festzustellen. Am besten sah man noch den manchmal außerordentlich feinen Niederschlag, wenn man von schräg oben die Kuppe betrachtete.

Bekanntlich kann man nach Labes diese Fällungsvorgänge als Reaktionen zwischen undissoziierten Molekülen behandeln. Wir müssen demnach in die Konzentrationsprodukte noch die Dissoziationsreste, wie sie früher für Pikrin und Acridin errechnet wurden, einführen. Wir erhalten dann das Löslichkeitsprodukt, das in der letzten Zeile mit rund $6 \cdot 10^{-13}$ ermittelt wurde und zwar für jede Versuchsreihe. Die erste und letzte Reihe fallen auch hier wieder heraus.

Tabelle I. **Ergebnisse der Versuchsreihe**

$D_{N_\rho} = 0{,}078;$

$D_{Ph_\rho} = 1{,}25 \cdot 10^{-4};$

Grenzreihe	1	2	3	4
$\frac{m}{25}$ Pikrins. Natrium; ccm[8]:	4	2	1	0,5
$\frac{1}{8}\frac{m}{25}$ Pikrins. Natrium; ccm:	—	—	—	—
$\frac{1}{64}\frac{m}{25}$ Pikrins. Natrium; ccm:	—	—	—	—
Ph-Millimol	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
G_{Ph} mol	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
D_{Ph_ρ} . Ph-Millimol	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$
$D_{Ph_\rho} \cdot G_{Ph}$ mol	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$
$\frac{m}{50}$ Acridin-HCl; ccm: $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—
$\frac{1}{8}\frac{m}{50}$ Acridin-HCl; ccm: $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—
$\frac{1}{64}\frac{m}{50}$ Acridin-HCl; ccm: $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$	—	—	0,5	1
$\frac{1}{512}\frac{m}{50}$ Acridin; ccm: $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$	2	2	—	—
N-Millimol	$7{,}8 \cdot 10^{-5}$	$7{,}8 \cdot 10^{-5}$	$1{,}56 \cdot 10^{-4}$	$3{,}12 \cdot 10^{-4}$
G_N mol	$7{,}8 \cdot 10^{-6}$	$7{,}8 \cdot 10^{-6}$	$1{,}56 \cdot 10^{-5}$	$3{,}12 \cdot 10^{-5}$
D_{N_ρ} . N-Millimol	$6{,}06 \cdot 10^{-6}$	$6{,}06 \cdot 10^{-6}$	$1{,}21 \cdot 10^{-5}$	$2{,}43 \cdot 10^{-5}$
$D_{N_\rho} \cdot G_N$ mol	$6{,}06 \cdot 10^{-7}$	$6{,}06 \cdot 10^{-7}$	$1{,}21 \cdot 10^{-6}$	$2{,}43 \cdot 10^{-6}$
$(G_{Ph})^1 \cdot (G_N)^1$	$1{,}25 \cdot 10^{-7}$	$6{,}36 \cdot 10^{-8}$	$6{,}24 \cdot 10^{-8}$	$6{,}24 \cdot 10^{-8}$
$(D_{Ph_\rho} \cdot G_{Ph})^1 \cdot (D_{N_\rho} \cdot G_N)^1$	$1{,}21 \cdot 10^{-12}$	$6{,}06 \cdot 10^{-13}$	$6{,}05 \cdot 10^{-13}$	$6{,}05 \cdot 10^{-13}$

bei $[H^+] = 2 . 10^{-5}$

$K_r = 1{,}7 . 10^{-6}$

$K_{Ph} = 1{,}6 . 10^{-1}$

5	6	7	8	9
—		—	—	—
2	1	0,5	—	—
—	—	—	2	1
$1 . 10^{-2}$	$5 . 10^{-3}$	$2{,}5 . 10^{-3}$	$1{,}25 . 10^{-3}$	$6{,}25 . 10^{-4}$
$1 . 10^{-3}$	$5 . 10^{-4}$	$2{,}5 . 10^{-4}$	$1{,}25 . 10^{-4}$	$6{,}25 . 10^{-5}$
$1{,}25 . 10^{-6}$	$6 . 10^{-7}$	$3 . 10^{-7}$	$1{,}5 . 10^{-7}$	$7{,}5 . 10^{-8}$
$1{,}25 . 10^{-7}$	$6{,}25 . 10^{-8}$	$3{,}2 . 10^{-8}$	$1{,}56 . 10^{-8}$	$7{,}5 . 10^{-9}$
—	—	—	—	—
—	0,5	1	2	—
2	—	—	—	—
—	—	—	—	—
$6{,}24 . 10^{-4}$	$1{,}25 . 10^{-3}$	$2{,}5 . 10^{-3}$	$5 . 10^{-3}$	$1{,}25 . 10^{-3}$
$6{,}24 . 10^{-5}$	$1{,}25 . 10^{-4}$	$2{,}5 . 10^{-4}$	$5 . 10^{-4}$	$1{,}25 . 10^{-4}$
$4{,}87 . 10^{-5}$	$9{,}75 . 10^{-5}$	$1{,}95 . 10^{-4}$	$3{,}9 . 10^{-4}$	$9{,}75 . 10^{-5}$
$4{,}87 . 10^{-6}$	$9{,}75 . 10^{-6}$	$1{,}95 . 10^{-5}$	$3{,}9 . 10^{-5}$	$9{,}75 . 10^{-6}$
$6.28 . 10^{-8}$	$6{,}25 . 10^{-8}$	$6{,}25 . 10^{-8}$	$6{,}25 . 10^{-8}$	$7{,}81 . 10^{-8}$
$6{,}08 . 10^{-13}$	$6{,}09 . 10^{-13}$	$6{,}08 . 10^{-13}$	$6{,}08 . 10^{-13}$	$7{,}3 . 10^{-14}$

Reihe 2. 21. 4. 37

Acridin-HCl-Pikratgemisch bei $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$

Versuchsröhrchen	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Zeit
$\frac{m}{200}$ Pikratgemisch (ccm)	4	4	4	4	4	4	4	4	16^{55}
HCl-Lösung (ccm) $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$	5	5,5	6	5	5,5	6	5	5,5	17^{00}
$\frac{1}{8}\frac{m}{40}$ Acridin-HCl (ccm) $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$	1	0,5	—	—	—	—	—		17^{05}
$\frac{1}{64}\frac{m}{40}$ Acridin-HCl (ccm) $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$	—	—	2	1	0,5	—	—	—	17^{10}
$\frac{1}{512}\frac{m}{40}$ Acridin-HCl(ccm) $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—	—	2	1	0,5	17^{15}
An der Berührungsgrenze*)	gelber Niederschl.	leicht gelb. Niederschl.	Schlieren	Schl.	Schl.	Schl.	Schl.	Schl.	
Nach Umschütteln	gelber Niederschl.	gelber Niederschl., feiner als 1	Flüssigkeit klar	klar	k ar	klar	klar	klar	

*) In dieser Zeile sind die Beobachtungen wiedergegeben, die beim Eintropfen der Acridin-Lösungen in die Röhrchen gemacht wurden.

1. Ablesung 21. 4. 37	Zeit: 18^{45}	gelb. flockiger Niederschl. in der Kuppe etwa 1 cm hoch; vereinzelt Flocken in d. Flüssigkeit	gelb. flockiger Niederschl. bedeckt die Kuppe; vereinzelt Flocken in d. Flüssigkeit; Flüssigkeit gelb wie 1.	Flüssigkeit klar, intensiv gelb						
2. Ablesung 22. 4. 37	10^{40}	o. V.[1])	o. V.	staubförmig. Niederschl. in der Kuppe	o. V.	o. V.	o. V.	o. V.	o. V.	
3. Ablesung 23. 4. 37	10^{10}	gelb. flockiger Niederschl. in der Kuppe etwa $^1/_2$ cm hoch	o. V.	o. V.	feinster staubförmig. Niederschl. in der Kuppe	allerfeinster Niederschl. in der Kuppe	o. V.	o. V.	o. V.	
23. 4. 37	12^{15}	—	—	—	—	geimpft mit kleinen Kristallen aus Röhre 3				
4. Ablesung 24. 4. 37	9^{40}	o. V.	o. V.	o. V.	o. V.	o. V.	vereinzelt staubförmige Bestandteile in der Kuppe	o. V.	o. V.	

1) o. V. = ohne Veränderung.

Tabelle II. **Ergebnisse der Versuchsreihe** $K_r = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$; $D_{N_\rho} = 1 \cdot 10^{-5}$;

	1	2	3	4
$\frac{m}{200}$ Pikratgemisch; ccm:	8	4	2	1
$\frac{1}{8}\frac{m}{200}$ Pikratgemisch; ccm:	—	—	—	—
$\frac{1}{64}\frac{m}{200}$ Pikratgemisch; ccm:	—	—	—	—
Ph-Millimol	$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
G_{Ph} mol	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
D_{Ph_ρ} . Ph Millimol	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$D_{Ph_\rho} \cdot G_{Ph}$ mol	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$\frac{m}{40}$ Acridin-HCl ccm: $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$;	—	—	—	—
$\frac{1}{8}\frac{m}{40}$ Acridin-HCl ccm: $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$;	—	—	—	—
$\frac{1}{64}\frac{m}{40}$ Acridin-HCl ccm: $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$;	—	—	0,5	1
$\frac{1}{512}\frac{m}{40}$ Acridin-HCl ccm: $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$;	1	2	—	—
N-Millimol	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	$9{,}6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$
G_N mol	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$	$9{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	$3{,}8 \cdot 10^{-5}$
D_{N_ρ} . N-Millimol	$4{,}8 \cdot 10^{-10}$	$9{,}6 \cdot 10^{-10}$	$1{,}9 \cdot 10^{-9}$	$3{,}8 \cdot 10^{-9}$
$D_{N_\rho} \cdot G_N$ mol	$4{,}8 \cdot 10^{-11}$	$9{,}6 \cdot 10^{-11}$	$1{,}9 \cdot 10^{-10}$	$3{,}8 \cdot 10^{-10}$
$(G_{Ph})^1 \cdot (G_N)^1$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$
$(D_{Ph_\rho} \cdot G_{Ph})^1 \cdot (D_{N_\rho} \cdot G_N)^1$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$

bei $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$

$$K_{Ph} = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$$

$$D_{Ph_\rho} = 0{,}5$$

5	6	7	8	9	10	11
0,5	—	—	—	—	—	—
—	2	1	0,5	—	—	—
—	—	—	—	2	1	0,5
$5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
—	—	—	—	0,5	1	2
—	0,5	1	2	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
$7{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$	$3{,}12 \cdot 10^{-3}$	$6{,}24 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	$4{,}8 \cdot 10^{-2}$
$7{,}6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}56 \cdot 10^{-4}$	$3{,}12 \cdot 10^{-4}$	$6{,}24 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$
$7{,}6 \cdot 10^{-9}$	$1{,}56 \cdot 10^{-8}$	$3{,}12 \cdot 10^{-8}$	$6{,}24 \cdot 10^{-8}$	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$	$4{,}8 \cdot 10^{7}$
$7{,}6 \cdot 10^{-10}$	$1{,}56 \cdot 10^{-9}$	$3{,}12 \cdot 10^{-9}$	$6{,}24 \cdot 10^{-9}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	$2{,}4 \cdot 10^{-8}$	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$
$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$
$1{,}9 \cdot 10^{-13}$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$

Versuche bei $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$.

Als Beispiel geben wir das Protokoll der Versuchsreihe 2 wieder. Die Versuchsanordnung ist in vielem analog der bei $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$, nur enthielten die Ausgangslösungen von Pikratgemisch und Acridin $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ molare freie HCl pro Liter. Als Auffüllungsmittel wurde hier nicht Wasser, sondern $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ molare HCl-Lösung benutzt.

Die Kristallbilder waren ähnlich denen der Versuchsserie bei $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$; mit dem einzigen Unterschied, daß die Uebersättigung sich noch länger hielt. Auch hier wurde natürlich eine Impfung vorgenommen. Die noch gerade kristallisierenden Grenzröhrchen der Reihen dieser Serie haben wir in Tabelle II zusammengestellt und zwar in ganz analoger Weise wie in Tabelle I.

Wir sehen, daß in dieser Versuchsserie ebenfalls einer Halbierung der vorgelegten Phenolmenge eine Verdoppelung der Acridinmenge entspricht, die noch gerade zu einer Ausfällung führt. Die Exponenten der Konzentrationsprodukte sind folglich auch hier gleich 1, d. h. 1 Molekül Pikrin reagiert mit einem Molekül Acridin. Die vorletzte Zeile der Tabelle II gibt uns das in jeder Versuchsreihe ermittelte Konzentrationsprodukt wieder, dessen Wert in allen Versuchsreihen gleich ist. In der letzten Zeile finden sich die Werte für die Löslichkeitsprodukte, die durch Einführen der Dissoziationsreste in das Konzentrationsprodukt der beiden Faktoren gewonnen wurden. Sie sind in der ganzen Reihe konstant, ohne, wie im Falle der Versuche bei $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$, Abweichungen zu zeigen.

III. Ergebnisse der Versuche.

Vergleichen wir nun die beiden Löslichkeitsprodukte unserer beiden Versuchsserien:

H^+-Konzentration	$(D_{Ph_\rho} \cdot G_{Ph})^1 \cdot (D_{N_\rho} \cdot G_N)^1$
$2 \cdot 10^{-5}$	$6{,}06 \cdot 10^{-13}$
$1{,}6 \cdot 10^{-1}$	$1{,}0 \cdot 10^{-13}$

Wir sehen, daß die beiden Werte innerhalb der gleichen Größenordnung liegen.

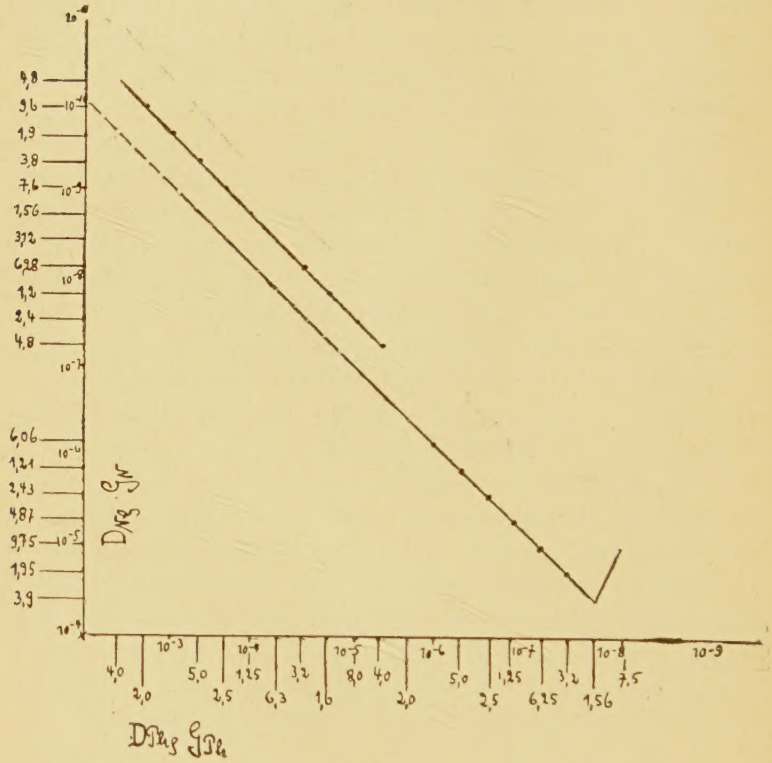
Tragen wir das Ergebnis unserer Untersuchungen in ein Coordinatensystem ein, so erhalten wir bei logarithmischem Maßstab -2 gerade Linien, die in ihrer Verlängerung einander parallel verlaufen. Die Abweichungen bei $[H^+] = 2 . 10^{-5}$ an den beiden Enden dieser Geraden dürften als Fehler zu werten sein. Es wäre zu erwarten gewesen, daß sich die beiden Linien in ihrer Verlängerung treffen würden. Der parallele Abstand zwischen den beiden Linien ist aber so gering, daß er nicht sehr ins Gewicht fällt. Wenn sich die beiden Linien nicht, wie erwartet, treffen, so dürfte das darauf zurückzuführen sein, daß wir unsere Werte experimentell gefunden haben. Außerdem ist zu bedenken, daß die H-Ionenkonzentration zwischen den beiden Versuchsserien um 4 Zehner-Potenzen differieren, was sicher von Einfluß auf die Löslichkeitsverhältnisse sein dürfte. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen können wir mit unseren Ergebnissen durchaus zufrieden sein und dürfen den Wert des Löslichkeitsproduktes mit rund $4 . 10^{-13}$ annehmen.

Vorliegende Arbeit ist die letzte in der Reihe der Untersuchungen bezüglich der Löslichkeitsprodukte zwischen Acridin und Phenolen. Wenn wir unsere Arbeit mit den anderen vergleichen, so finden wir Folgendes: die Löslichkeitsprodukte rücken vom einfachen Phenol über Parachlorphenol, über Trichlorphenol zur Pikrinsäure zu immer geringeren Werten; vergl. Tabelle 3:

Tabelle 3.

	$(D_{Ph_\rho} \cdot G_{Ph})^1 \cdot (D_{N_\rho} \cdot G_N)^1$
Acridin-HCl-Phenol	$6 . 10^{-6}$
Acridin-HCl-Parachlorphenol	$3 . 10^{-7}$
Acridin-HCl-Trichlorphenol	$2{,}8 . 10^{-8}$
Acridin-HCl-Pikrinsäure (Trinitrophenol)	$4 . 10^{-13}$

Die Fähigkeit, selbst in sehr verdünnten Lösungen noch miteinander in Reaktion zu treten, nimmt vom einfachen Phenol bis zum Trinitrophenol zu. Die Untersuchungen sind also eine Bestätigung der Langmuir'schen Haftregeln, wonach die Reaktionsfähigkeit mit Zunahme der hydrophoben Gruppen zunimmt.



Zusammenfassung.

Es wurde bei verschiedener H-Ionenkonzentration das Löslichkeitsprodukt zwischen Pikrinsäure und Acridin ermittelt. In beiden Fällen kommt der Wert des Löslichkeitsproduktes dem Wert von rund $4 . 10^{-13}$ sehr nahe. Beim Vergleich der Reaktionen von Acridin mit verschie-

denen Phenolen zeigt sich, daß die Löslichkeitsprodukte entsprechend der schon für immer wieder bestätigten Langmuir'schen Haftregel mit der Zahl der hydrophoben Gruppen immer kleiner wird.

Herrn Professor Dr. med. et phil. Labes darf ich für die Ueberlassung des Themas und für seine Anregungen meinen ergebensten Dank sagen. Ebenfalls danke ich den Herren Assistenten, Dr. Rüdenholz und Dr. Bergstermann, für ihre freundliche Mithilfe.

Lebenslauf.

Ich, Gertrud Westheimer, wurde am 3. Juli 1910 in Köln-Ehrenfeld geboren. Ich besuchte von meinem siebenten Lebensjahr ab das Köln-Mühlheimer Lyceum. Ich besuchte dann von 1920—1923 die Mittelschule in Worbis im Eichsfeld. Von 1924—1930 besuchte ich das Oberlyzeum in Heiligenstadt, an dem ich am 26. Februar 1930 das Abiturium bestand. Ich studierte dann an den Universitäten in Göttingen, Marburg, Halle und Köln, wo ich am 28. Februar 1934 die ärztliche Vorprüfung bestand. Während meiner sämtlichen klinischen Semester studierte ich an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena, an der ich am 16. April 1937 die medizinische Staatsprüfnng bestand.